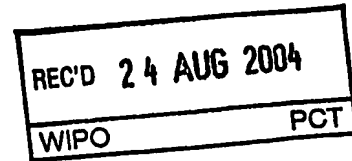


BEST AVAILABLE COPY
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP2004/031009

11 JUN 2004



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 001 324.1

Anmeldetag: 08. Januar 2004

Anmelder/Inhaber: Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Pulverförmige Komposition von Polymer und ammoniumpolyphosphathaltigem Flammenschutzmittel, Verfahren zu dessen Herstellung und Formkörper, hergestellt aus diesem Pulver

Priorität: 25. Juli 2003 DE 103 33 936.1

IPC: C 08 K, C 08 J, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 17. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Remus

Pulverförmige Komposition von Polymer und ammoniumpolyphosphathaltigem Flammenschutzmittel, Verfahren zu dessen Herstellung und Formkörper, hergestellt aus diesem Pulver

5 Die Erfindung betrifft ein Polymerpulver, welches zumindest ein Polymer und zumindest ein ammoniumpolyphosphathaltiges Flammenschutzmittel aufweist, ein Verfahren zur Herstellung dieses Pulvers sowie Formkörper, hergestellt durch schichtweise Auftragung und Verschmelzung dieses Pulvers.

10 Die zügige Bereitstellung von Prototypen ist eine in der jüngsten Zeit häufig gestellte Aufgabe. Dabei sind aufgrund ihrer Flexibilität besonders die Verfahren im Fokus, die ein pulverförmiges Material schichtweise auftragen und selektiv schmelzen oder verbinden.

Ein Verfahren, welches besonders gut für den Zweck des Rapid Prototypings geeignet ist, ist
15 das selektive Laser-Sintern. Bei diesem Verfahren werden Kunststoffpulver in einer Kammer selektiv kurz mit einem Laserstrahl belichtet, wodurch die Pulver-Partikel, die von dem Laserstrahl getroffen werden, schmelzen. Die geschmolzenen Partikel verlaufen ineinander und erstarren schnell wieder zu einer festen Masse. Durch wiederholtes Belichten von immer neu aufgetragenen Schichten können mit diesem Verfahren dreidimensionale Körper auch
20 komplexer Geometrie einfach und schnell hergestellt werden.

Das Verfahren des Laser-Sinterns (Rapid Prototyping) zur Darstellung von Formkörpern aus pulverförmigen Polymeren wird ausführlich in den Schriften US 6,136,948 und WO 96/06881 (beide DTM Corporation) beschrieben. Eine Vielzahl von Polymeren und Copolymeren kann
25 für diese Anwendung eingesetzt werden, wie z.B. Polyacetat, Polypropylen, Polyethylen, Ionomere und Polyamid.

In der Praxis hat sich beim Laser-Sintern vor allem Polyamid 12-Pulver (PA 12) für die Herstellung von Formkörpern, insbesondere von technischen Bauteilen bewährt. Die aus PA-
30 12 Pulver gefertigten Teile genügen den hohen Anforderungen, die bezüglich der mechanischen Beanspruchung gestellt werden und kommen damit in ihren Eigenschaften

besonders nahe an die späteren Serienteile, die durch Extrusion oder Spritzgießen erstellt werden.

5 Gut geeignet ist dabei ein PA 12-Pulver mit einer mittleren Korngröße (d_{50}) von 50 bis 150 μm , wie man es beispielsweise gemäß DE 197 08 946 oder auch DE 44 21 454 erhält. Vorzugsweise wird dabei ein Polyamid 12 Pulver mit einer Schmelztemperatur von 185 bis 189 °C, einer Schmelzenthalpie von 112 ± 17 J/g und einer Erstarrungstemperatur von 138 bis 143 °C, wie es in EP 0 911 142 beschrieben wird, verwendet.

10 Andere gut geeignete Verfahren sind das SIV-Verfahren, wie es in WO 01/38061 oder EP 1 015 214 beschrieben wird. Beide Verfahren arbeiten mit einer flächigen Infrarotheizung zum Aufschmelzen des Pulvers. Die Selektivität des Aufschmelzens wird bei ersterem durch die Auftragung eines Inhibitors, beim zweiten Verfahren durch eine Maske erreicht. Ein weiteres Verfahren, welches große Akzeptanz im Markt gefunden hat, ist das 3D-Printing
15 nach EP 0 431 924; dort entstehen die Formkörper durch Aushärten eines selektiv auf die Pulverschicht aufgetragenen Binders. Ein weiteres Verfahren ist in DE 103 11 438 beschrieben. Bei diesem wird die zum Verschmelzen benötigte Energie durch einen Mikrowellengenerator eingebracht und die Selektivität wird durch Auftragen eines Suszeptors erreicht.

20 Für die genannten Rapid-Prototyping- bzw. Rapid-Manufacturing-Verfahren (RP- oder RM-Verfahren) können pulverförmige Substrate, insbesondere Polymere oder Copolymere, vorzugsweise ausgewählt aus Polyester, Polyvinylchlorid, Polyacetal, Polypropylen, Polyethylen, Polystyrol, Polycarbonat, Poly-(N-methylmethacrylimide) (PMMI), Polymethyl-
25 methacrylat (PMMA), Ionomer, Polyamid, Copolyester, Copolyamide, Terpolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS) oder Gemische davon eingesetzt werden.

Trotz der bereits guten Eigenschaften der bekannten Polymerpulver weisen mit solchen Pulvern hergestellte Formkörper noch immer einige Nachteile auf. Nachteilig bei den derzeit
30 eingesetzten Polymerpulvern sind insbesondere ihre leichte Entflamm- und Brennbarkeit. Das verhindert derzeit den Einsatz oben beschriebener Verfahren für den Einsatz in Kleinserien

beispielsweise im Flugzeugbau.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Polymerpulver bereitzustellen, welches eine schlechtere Entflammbarkeit der daraus mit einem der oben beschriebenen

5 Verfahren hergestellten Teile ermöglicht.

Überraschenderweise wurde nun, wie in den Ansprüchen beschrieben, gefunden, dass sich durch Zugabe von ammoniumpolyphosphathaltigen Flammschutzmitteln zu Polymeren oder Copolymeren pulverförmige Kompositionen (Pulver) herstellen lassen, aus denen sich
10 Formkörper durch ein schichtweise arbeitendes Verfahren, bei dem selektiv Bereiche aufgeschmolzen oder miteinander verbunden werden, produzieren lassen, die deutlich schlechter entflammbar und brennbar sind als Formkörper aus herkömmlichen Polymerpulvern.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb eine pulverförmige Zusammensetzung, insbesondere Baupulver bzw. Rapid-Prototyping- und Rapid-Manufacturing-Pulver (RP-/RM-Pulver) für Rapid-Prototyping- oder Rapid-Manufacturing-Anwendungen, zur Verarbeitung in einem Verfahren zum schichtweisen Aufbau von dreidimensionalen Gegenständen, bei dem selektiv Teile des Pulvers miteinander verbunden werden, die dadurch gekennzeichnet ist,
20 dass das Pulver zumindest ein Polymer und zumindest ein Ammoniumpolyphosphat aufweisendes Flammschutzmittel und eine maximale Partikelgröße von $\leq 150 \mu\text{m}$ aufweist.

Ebenso ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßigem Pulver (pulverförmiger Komposition), welches dadurch gekennzeichnet
25 ist, dass eine pulverförmige Mischung eines Polymeren und eines Ammoniumpolyphosphat aufweisenden Flammschutzmittels hergestellt wird.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung von erfindungsgemäßigem Pulver zur Herstellung von Formkörpern durch schichtweise arbeitende und selektiv
30 das Pulver verbindende Verfahren sowie Formkörper, hergestellt durch ein Verfahren zum schichtweisen Aufbau von dreidimensionalen Gegenständen, bei dem selektiv Teile eines

Pulvers miteinander verbunden werden, und welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie zumindest ein Ammoniumpolyphosphat aufweisendes Flammenschutzmittel und zumindest ein Polymer aufweisen.

- 5 Das erfindungsgemäße Pulver hat den Vorteil, dass aus ihm durch ein wie oben beschriebenes RP- oder RM-Verfahren zum schichtweisen Aufbau von dreidimensionalen Gegenständen, bei dem selektiv Teile des eingesetzten Pulvers miteinander verbunden werden, Formkörper hergestellt werden können, die eine schlechtere Brennbarkeit und Entflammbarkeit aufweisen. Gleichzeitig werden die mechanischen Eigenschaften der Formkörper im wesentlichen
10 beibehalten. Damit eröffnen sich Anwendungsbereiche, die bisher aufgrund der schlechten Einstufung, was die Brennbarkeit angeht, nicht möglich waren. Besonders überraschend war, dass bei Einhaltung von Mindestgehalten an Ammoniumpolyphosphat aufweisendem Flammenschutzmittel in den Pulvern, sogar eine Einstufung des fertigen Formkörpers in die Stufe V0 gemäß UL94 (Underwriters Laboratories Inc, Testverfahren 94V) erreicht werden
15 kann.

- Außerdem konnte überraschenderweise festgestellt werden, dass Formkörper, hergestellt aus dem erfindungsgemäßen Pulver, gleichbleibend gute oder sogar verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen, insbesondere hinsichtlich erhöhtem Elastizitätsmodul, Zugfestigkeit
20 und Dichte. Auch das Aussehen der Formkörper zeigt eine gute Qualität, beispielsweise eine gute Maßhaltigkeit und Oberflächengüte.

- Das erfindungsgemäße Pulver sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung wird nachfolgend beschrieben, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt sein soll.

25

- Das erfindungsgemäße Baupulver bzw. die erfindungsgemäße pulverförmige Zusammensetzung zur Verarbeitung in einem Verfahren zum schichtweisen Aufbau von dreidimensionalen Gegenständen, bei dem selektiv Teile des Pulvers miteinander verbunden werden, zeichnet sich dadurch aus, dass das Pulver zumindest ein Polymer und zumindest ein
30 Ammoniumpolyphosphat aufweisendes Flammenschutzmittel und eine maximale Partikelgröße von $\leq 150 \mu\text{m}$, vorzugsweise von 20 bis $100 \mu\text{m}$ aufweist. Das Pulver wird in diesen

Verfahren vorzugsweise durch Energieeintrag, besonders bevorzugt durch Wärmeeinwirkung, verbunden, wobei die Partikel untereinander durch verschmelzen oder versintern verbunden werden. Ebenso ist das Pulver einsetzbar in Verfahren, bei denen die Partikel durch chemische Reaktion untereinander oder mit einem Binder oder durch physikalische Maßnahmen, 5 bevorzugt Trocknung oder Verklebung verbunden werden. Details zu den einzelnen Verfahren können den oben genannten Schriften entnommen werden.

Das Polymer und auch das Flammenschutzmittel können in dem erfindungsgemäßen Pulver als Mischung der jeweiligen Pulver vorliegen, oder als Pulver, in denen die überwiegende Anzahl 10 der Körner oder jedes Korn sowohl Polymer als auch Flammenschutzmittel aufweist. Bei solchen Pulvern kann das Flammenschutzmittel homogen in den Partikeln verteilt sein oder aber in der Mitte des Partikels oder an der Oberfläche des Partikels angereichert sein.

Das Pulver weist als Polymer vorzugsweise ein Homo- oder Copolymer ausgewählt aus 15 Polyester, Polyvinylchlorid, Polyacetal, Polypropylen, Polyethylen, Polystyrol, Polycarbonat, Poly-(N-methylmethacrylimide) (PMMI), Polymethylmethacrylat (PMMA), Ionomer, Polyamid, Copolyester, Copolyamide, Terpolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS) oder Gemischen davon aus. Besonders bevorzugt weist das erfindungsgemäße Pulver ein Polymer auf, welches eine Schmelztemperatur von 50 bis 350 °C, vorzugsweise von 70 20 bis 200 °C aufweist.

Die im erfindungsgemäßen Pulver vorhandenen Polymere können insbesondere durch Vermahlen, Füllen und/oder anionische Polymerisation oder einer Kombination daraus oder durch anschließende Fraktionierung hergestellt werden.

25 Das erfindungsgemäße Pulver weist vorzugsweise, insbesondere wenn das Pulver zum selektiven Laser-Sintern eingesetzt werden soll, zumindest ein Polyamid auf. Als Polyamid weist das erfindungsgemäße Pulver vorzugsweise ein Polyamid auf, welches pro Carbonamid-Gruppe mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist. Bevorzugt weist das erfindungsgemäße 30 Pulver mindestens ein Polyamid auf, welches 9 oder mehr Kohlenstoffatome pro Carbonamid-Gruppe aufweist. Ganz besonders bevorzugt weist das Pulver zumindest ein Polyamid,

ausgewählt aus Polyamid 612 (PA 612), Polyamid 11 (PA 11) und Polyamid 12 (PA 12) oder Copolyamide, basierend auf den vorgenannten Polyamiden, auf. Das erfindungsgemäße Pulver weist vorzugsweise ein unregelmäßiges Polyamid auf.

- 5 Für das Lasersintern ist insbesondere ein Polyamid 12 Sinterpulver geeignet, welches eine Schmelztemperatur von 185 bis 189 °C, vorzugsweise von 186 bis 188 °C, eine Schmelzenthalpie von 112 ± 17 J/g, vorzugsweise von 100 bis 125 J/g und eine Erstarrungstemperatur von 133 bis 148 °C, vorzugsweise von 139 bis 143 °C aufweist. Der Prozess für die Herstellung für die den erfindungsgemäßen Sinterpulvern zugrunde liegenden Polyamidpulver ist allgemein bekannt und kann im Fall von PA 12 z.B. den Schriften
10 DE 29 06 647, DE 35 10 687, DE 35 10 691 und DE 44 21 454, deren Inhalt zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung gehören sollen, entnommen werden. Das benötigte Polyamidgranulat kann von verschiedenen Herstellern bezogen werden, beispielsweise wird Polyamid 12 Granulat von der Degussa AG unter dem Handelsnamen
15 VESTAMID angeboten.

- Ebenfalls besonders gut geeignet ist Polyamid 12, welches eine Schmelztemperatur von 185 bis 189 °C, vorzugsweise von 186 bis 188 °C, eine Schmelzenthalpie von 120 ± 17 J/g, vorzugsweise von 110 bis 130 J/g und eine Erstarrungstemperatur von 130 bis 140 °C,
20 vorzugsweise von 135 bis 138 °C und vorzugsweise auch eine Kristallisationstemperatur nach einer Alterung von 135 bis 140 °C aufweist. Die Ermittlung dieser Messwerte erfolgte wie in EP 0 911 142 beschrieben mittels DSC.

- Für die nicht mit einem Laser arbeitenden Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen
25 Objekten ist ein Pulver, welches ein Copolymer, insbesondere ein Copolyamid aufweist, besonders gut geeignet.

- Das erfindungsgemäße Pulver weist bezogen auf die Summe der im Pulver vorhandenen Polymere vorzugsweise von 5 bis 50 Massen-% an einem Ammoniumpolyphosphat
30 aufweisenden Flammschutzmittel, bevorzugt von 10 bis 40 Massen-% eines ammoniumpolyphosphathaltigen Flammschutzmittels, besonders bevorzugt von 20 bis 35 Massen-% eines

ammoniumpolyphosphathaltigen Flammenschutzmittels und ganz besonders bevorzugt von 23 bis 34 Massen-% eines ammoniumpolyphosphathaltigen Flammenschutzmittels, auf. Die angegebenen Bereiche beziehen sich dabei auf den Gesamtgehalt eines ammoniumpolyphosphathaltigen Flammenschutzmittels im Pulver, wobei mit Pulver die gesamte aus
5 Komponenten bestehende Menge gemeint ist.

Das erfindungsgemäße Pulver kann eine Mischung eines ammoniumpolyphosphathaltigen Flammenschutzmittels und Polymerpartikeln aufweisen oder aber Polymerpartikel bzw. -pulver, welche eingearbeitetes ammoniumpolyphosphathaltiges Flammenschutzmittel aufweisen. Bei
10 einem Anteil eines ammoniumpolyphosphathaltigen Flammenschutzmittels von unter 5 Massen-% bezogen auf die gesamte aus Komponenten bestehende Menge nimmt der gewünschte Effekt der Schwereentflammbarkeit und Nichtbrennbarkeit deutlich ab. Bei einem Anteil eines ammoniumpolyphosphathaltigen Flammenschutzmittels von über 50 Massen-% bezogen auf die gesamte aus Komponenten bestehende Menge verschlechtern sich die mechanischen
15 Eigenschaften wie z.B. die Reißdehnung der aus solchen Pulvern hergestellten Formkörper deutlich.

Weist das Pulver eine Mischung von Polymerpartikeln und einem ammoniumpolyphosphathaltigen Flammenschutzmittel auf, so weisen die Polymerpartikel eine maximale
20 Partikelgröße von 150 μm , vorzugsweise eine mittlere Partikelgröße von 20 bis 100 μm und besonders bevorzugt von 45 bis 80 μm auf. Das ammoniumpolyphosphathaltige Flammenschutzmittel weist vorzugsweise eine Partikelgröße auf, die die mittlere Korngröße d_{50} der Polymerpartikel bzw. -pulver um mindestens 20 %, vorzugsweise um mehr als 50 % und ganz besonders bevorzugt um mehr als 70 % unterschreiten. Insbesondere weist die
25 Flammenschutzkomponente eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 50 μm , bevorzugt von 5 bis 15 μm auf. Durch die geringe Partikelgröße kommt es zu einer guten Verteilung des pulverförmigen Flammenschutzmittels in dem pulverförmigen Polymerpulver.

Die im erfindungsgemäßen Pulver enthaltenen Flammenschutzmittel weisen Ammoniumpolyphosphat als Hauptkomponente auf. Der Phosphorgehalt im Ammoniumpolyphosphat beträgt dabei bevorzugt von 10 bis 35 Massen-%, bevorzugt 15 bis 32 Massen-% und ganz
30

besonders bevorzugt 20 bis 32 Massen-%. Das Flammenschutzmittel ist vorzugsweise halogenfrei. Es kann jedoch Synergisten aufweisen, beispielsweise Kohlenstoffbildner wie Polyalkohole oder Pentaerythrit, und/oder beispielsweise eine intumeszierende (aufschäumende) Komponente wie Melamin. Außerdem kann Schwefel in der Komposition
5 enthalten sein. Das Flammenschutzmittel kann, wenn es als Pulver vorliegt, ferner ein Coating, zur Verträglichkeitsvermittlung oder um die Feuchtigkeitsanfälligkeit des Ammoniumpolyphosphates zu reduzieren, aufweisen. Solche geccoateten Flammenschutzmittel sind beispielsweise bei Budenheim Iberica unter dem Namen Budit erhältlich.

10 Kommerziell erhältliche Beispiele für Ammoniumpolyphosphat aufweisende Flammenschutzmittel im allgemeinen sind Budit 3076 DCD bzw. Budit 3076 DCD-2000 der Firma Budenheim Iberica, oder Produkte der Exolit AP-Reihe, beispielsweise Exolit AP 750 oder Exolit AP 422 von der Firma Clariant.

15 Erfindungsgemäßes Pulver kann außerdem zumindest einen Hilfsstoff, zumindest einen Füllstoff und/oder zumindest ein Pigment aufweisen. Solche Hilfsstoffe können z.B. Rieselhilfsmittel, wie z.B. pyrogenes Siliziumdioxid oder auch gefällte Kieselsäure sein. Pyrogenes Siliziumdioxid (pyrogene Kieselsäure) wird zum Beispiel unter dem Produktnamen Aerosil®, mit unterschiedlichen Spezifikationen, durch die Degussa AG angeboten.

20 Insbesondere können die Rieselhilfsmittel hydrophobe Rieselhilfen sein. Vorzugsweise weist erfindungsgemäßes Pulver weniger als 3 Massen-%, vorzugsweise von 0,001 bis 2 Massen-% und ganz besonders bevorzugt von 0,05 bis 1 Massen-% solcher Hilfsstoffe bezogen auf Gesamtsumme der Komponenten, also der Summe aus Polymeren und Flammenschutzmittel auf. Die Füllstoffe können z.B. Glas-, Metall-, insbesondere Aluminium- oder
25 Keramikpartikel, wie z.B. massive oder hohle Glaskugeln, Stahlkugeln, Aluminiumkugeln oder Metallgrieß oder auch Buntpigmente, wie z.B. Übergangsmetalloxide sein.

Die Füllstoffpartikel weisen dabei vorzugsweise eine kleinere oder ungefähr gleich große mittlere Korngröße wie die Partikel der Polymere auf. Vorzugsweise sollte die mittlere
30 Korngröße d_{50} der Füllstoffe die mittlere Korngröße d_{50} der Polymere um nicht mehr als 20 %, vorzugsweise um nicht mehr als 15 % und ganz besonders bevorzugt um nicht mehr als 5 %

überschreiten. Die Partikelgröße ist insbesondere limitiert durch die zulässige Bauhöhe bzw. Schichtdicke in der jeweils verwendeten schichtweise arbeitenden Apparatur.

Vorzugsweise weist erfindungsgemäßes Pulver weniger als 70 Massen-%, bevorzugt von
5 0,001 bis 60 Massen-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 50 Massen-% und ganz besonders
bevorzugt von 0,5 bis 25 Massen-% solcher Füllstoffe bezogen auf die Gesamtsumme der
Komponenten auf, so dass der Volumenanteil der Polymere in jedem Fall größer 50 % beträgt.

10 Beim Überschreiten der angegebenen Höchstgrenzen für Hilfs- und/oder Füllstoffe kann es, je
nach eingesetztem Füll- oder Hilfsstoff zu deutlichen Verschlechterungen der mechanischen
Eigenschaften von Formkörpern kommen, die mittels solcher Pulver hergestellt wurden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pulver ist einfach möglich und erfolgt bevorzugt
gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßem Pulver,
15 welches sich dadurch auszeichnet, dass zumindest ein Polymer mit zumindest einem
Ammoniumpolyphosphat aufweisendem Flammschutzmittel vermischt wird. Das Mischen
kann trocken im Dry Blend erfolgen. Vorzugsweise wird ein z.B. durch Umfällung und/oder
Vermahlung erhaltenes Polymerpulver, welches auch noch anschließend fraktioniert werden
kann, mit dem Ammoniumpolyphosphat aufweisenden Flammschutzmittel vermischt. Dabei
20 kann es von Vorteil sein, das pulverförmige Flammschutzmittel zunächst allein oder aber auch
die fertige Mischung mit einer Rieselhilfe zu versehen, beispielsweise aus der Aerosil-R-
Reihe von Degussa, z. B. Aerosil R972 oder R812. In einer anderen Verfahrensvariante kann
das Ammoniumpolyphosphat aufweisende Flammschutzmittel in eine Schmelze von
zumindest einem Polymer eincompoundiert werden und das erhaltene Gemisch durch
25 Vermahlung zu Pulver verarbeitet werden. Die Verarbeitung von auf
Ammoniumpolyphosphat basierenden Flammschutzmitteln beim Compoundieren wird
beispielsweise in *Plastics Additives & Compounding*, April 2002, Elsevier Advanced
Technology, Seite 28 bis 33 beschrieben.

30 Eine feinteilige Vermischung kann in der einfachsten Ausführungsart des erfindungsgemäßen
Verfahrens beispielsweise durch Aufmischen fein gepulverten Flammschutzmittels auf das

trockene Pulver in schnelllaufenden mechanischen Mischern erfolgen.

Das Pulver kann bei einer dieser ersten Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens ein bereits für die schichtweise arbeitenden Rapid-Prototyping Verfahren geeignetes
5 Polymerpulver sein, dem einfach feinteilige Partikel des Flammenschutzmittels zugemischt werden. Die Partikel weisen dabei vorzugsweise eine kleinere bis maximal ungefähr gleich große mittlere Korngröße wie die Partikel der Polymere auf. Vorzugsweise sollte die mittlere Korngröße d_{50} der Flammschutzpartikel die mittlere Korngröße d_{50} der Polymerpulver um nicht mehr als 20 %, vorzugsweise um mehr als 50 % und ganz besonders bevorzugt um mehr
10 als 70 % unterschreiten. Die Korngröße ist nach oben hin insbesondere limitiert durch die zulässige Bauhöhe bzw. Schichtdicke in der Rapid-Prototyping-Anlage.

Es ist ebenso möglich, herkömmliche Polymerpulver mit erfindungsgemäßen Pulvern zu mischen. Auf diese Weise lassen sich Pulver mit einer optimalen Kombination von
15 mechanischen und flammhemmenden Eigenschaften herstellen. Das Verfahren zur Herstellung solcher Mischungen kann z.B. DE 34 41 708 entnommen werden.

In einer weiteren Verfahrensvariante wird das Flammenschutzmittel mit einem, vorzugsweise geschmolzenem Polymer durch Eincompoundieren gemischt und das erhaltene
20 flammenschutzmittel-haltige Polymer wird durch (Kalt-)Mahlung und gegebenenfalls Fraktionierung zu erfindungsgemäßen Pulver verarbeitet. Üblicherweise wird bei der Compoundierung ein Granulat erhalten, welches anschließend zu Pulver verarbeitet wird. Diese Umarbeitung kann z.B. durch Vermahlen erfolgen. Die Verfahrensvariante, bei welcher das Flammenschutzmittel eincompoundiert wird, hat gegenüber dem reinen Mischungsverfahren
25 den Vorteil, dass eine homogenere Verteilung des Flammenschutzmittels in dem Pulver erzielt wird.

Gegebenenfalls kann zur Verbesserung des Rieselverhaltens dem erfindungsgemäßen Pulver eine geeignete Rieselhilfe, wie pyrogenes Aluminiumoxid, pyrogenes Siliziumdioxid oder
30 pyrogenes Titandioxid, dem gefällten oder kaltgemahlenen Pulver äußerlich zugesetzt werden.

Zur Verbesserung des Schmelzeverlaufs bei der Herstellung der Formkörper kann ein Verlaufsmittel wie beispielsweise Metallseifen, bevorzugt Alkali- oder Erdalkalisalze der zugrunde liegenden Alkanmonocarbonsäuren oder Dimersäuren, dem gefällten oder kalt gemahlenen Pulver zugesetzt werden.

5

Als Flammenschutzmittel können handelsübliche Produkte, die beispielsweise bei der Fa. Budenheim Iberica oder Clariant unter dem Handelsnamen Exolit AP® oder Budit® bezogen werden können, bzw. die oben beschriebenen eingesetzt werden.

10 Die Metallseifen wurden in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Summe der im Pulver vorhandenen Polyamide, eingesetzt. Bevorzugt wurden als Metallseifen die Natrium- oder Calciumsalze der zugrundeliegenden Alkanmonocarbonsäuren oder Dimersäuren eingesetzt. Beispiele für kommerziell verfügbare Produkte sind Licomont NaV oder Licomont CaV der Firma Clariant.

15

Die Metallseifenpartikel können in die Polyamidpartikel eingearbeitet werden, es können aber auch Mischungen von feinteiligen Metallseifenpartikeln und Polyamidpartikeln vorliegen.

Zur Verbesserung der Verarbeitungsfähigkeit oder zur weiteren Modifikation des Pulvers können diesem anorganische Pigmente, insbesondere Buntpigmente, wie z.B. Übergangsmetalloxide, Stabilisatoren, wie z.B. Phenole, insbesondere sterisch gehinderte Phenole, Verlaufs- und Rieselhilfsmittel, wie z.B. pyrogene Kieselsäuren sowie Füllstoffpartikel zugegeben werden. Vorzugsweise wird, bezogen auf das Gesamtgewicht an Komponenten im Pulver, soviel dieser Stoffe den Pulvern zugegeben, dass die für das
25 erfindungsgemäße Pulver angegebenen Konzentrationen für Füll- und/oder Hilfsstoffe eingehalten werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung von erfindungsgemäßigem Pulver zur Herstellung von Formkörpern in einem schichtweise arbeitenden und selektiv das
30 Pulver verbindenden (Rapid-Prototyping- oder Rapid-Manufacturing-) Verfahren, bei denen erfindungsgemäße Pulver, die Polymer und ein Ammoniumpolyphosphat aufweisendes

Flammschutzmittel, vorzugsweise jeweils in partikulärer Form aufweisen, eingesetzt werden.

Insbesondere ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung des Pulvers zur Herstellung von Formkörpern durch selektives Lasersintern eines flammschutzmittelhaltigen Fällpulvers auf Basis eines Polyamid 12, welches eine Schmelztemperatur von 185 bis 189 °C, eine Schmelzenthalpie von 112 ± 17 J/g und eine Erstarrungstemperatur von 136 bis 145 °C aufweist und dessen Verwendung in US 6,245,281 beschrieben wird.

Die Laser-Sinter-Verfahren sind hinlänglich bekannt und beruhen auf dem selektiven Sintern von Polymerpartikeln, wobei Schichten von Polymerpartikeln kurz einem Laserlicht ausgesetzt werden und so die Polymerpartikel, die dem Laserlicht ausgesetzt waren, miteinander verbunden werden. Durch die aufeinanderfolgende Versinterung von Schichten von Polymerpartikeln werden dreidimensionale Objekte hergestellt. Einzelheiten zum Verfahren des selektiven Laser-Sinterns sind z.B. den Schriften US 6,136,948 und WO 96/06881 zu entnehmen. Das erfindungsgemäße Pulver kann aber auch in anderen Rapid-Prototyping- oder Rapid-Manufacturing-Verfahren des Standes der Technik, insbesondere in den oben beschriebenen eingesetzt werden. So kann das erfindungsgemäße Pulver insbesondere zur Herstellung von Formkörpern aus Pulvern durch das SLS-Verfahren (selektives Lasersintern), wie in US 6,136,948 oder WO 96/06881 beschrieben, durch das SIV-Verfahren (selektives Inhibieren des Verbindens von Pulver), wie in WO 01/38061 beschrieben, durch 3D-Drucken, wie in EP 0 431 924 beschrieben, oder durch ein Mikrowellenverfahren, wie in DE 103 11 438 beschrieben, verwendet werden. Die zitierten Schriften, insbesondere die dort beschriebenen Verfahren, gehören ausdrücklich zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Beschreibung der Erfindung.

25

Wegen der Empfindlichkeit der Flammschutzmittel gegenüber Luft ist ein sorgfältiger Umgang bei der Handhabung der erfindungsgemäßen Pulver zu empfehlen. Insbesondere ist der längere Kontakt des erfindungsgemäßen Pulvers mit Luft bzw. Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Durch die Verwendung von hydrophober Rieselhilfe kann die Empfindlichkeit des erfindungsgemäßen Pulvers verringert werden, so dass eine Verringerung des E-Moduls, die gegebenenfalls durch die Zersetzungsprodukte von Ammoniumpolyphosphat bewirkt wird,

vermieden werden kann.

Die erfindungsgemäßen Formkörper, hergestellt durch ein Verfahren zum schichtweisen Aufbau von dreidimensionalen Gegenständen, bei dem selektiv Teile eines Pulvers, insbesondere des erfindungsgemäßen Pulvers, miteinander verbunden werden, wie z.B. dem selektiven Laser-Sintern, zeichnen sich dadurch aus, dass sie zumindest ein ammoniumpolyphosphathaltiges Flammenschutzmittel und zumindest ein Polymer aufweisen oder aus zumindest einem ammoniumpolyphosphathaltiges Flammenschutzmittel und zumindest einem Polymer bestehen. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Formkörper zumindest ein Polyamid auf, welches pro Carbonamid-Gruppe mindestens 8 Kohlenstoffatome aufweist. Ganz besonders bevorzugt weisen erfindungsgemäße Formkörper zumindest ein Polyamid 612, Polyamid 11 und/oder ein Polyamid 12 oder Copolyamide, basierend auf diesen Polyamiden und zumindest ein Ammoniumpolyphosphat aufweisendes Flammenschutzmittel auf.

Das in dem erfindungsgemäßen Formkörper vorhandene Flammenschutzmittel basiert auf Ammoniumpolyphosphat. Vorzugsweise weist der erfindungsgemäße Formkörper, bezogen auf die Summe der im Formkörper vorhandenen Komponenten, von 5 bis 50 Massen-% an ammoniumpolyphosphathaltigem Flammenschutzmittel, bevorzugt von 10 bis 40 Massen-%, besonders bevorzugt von 20 bis 35 Massen-% und ganz besonders bevorzugt von 23 bis 34 Massen-% auf. Maximal beträgt der Anteil an ammoniumpolyphosphathaltigem Flammenschutzmittel bevorzugt 50 Massen-% bezogen auf die Summe der im Formkörper vorhandenen Komponenten. Der Formkörper weist, bezogen auf die Summe der vorhandenen Polymere 30 – 35 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat aufweisende Flammenschutzmittel auf.

Die Formkörper können neben Polymer und Flammenschutzmittel außerdem Füllstoffe und/oder Hilfsstoffe und/oder Pigmente, wie z.B. thermische Stabilisatoren und/oder Oxidationsstabilisatoren wie z.B. sterisch gehinderte Phenolderivate aufweisen. Füllstoffe können z.B. Glas-, Keramikpartikel und auch Metallpartikel wie zum Beispiel Eisenkugeln, bzw. entsprechende Hohlkugeln sein. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Formkörper Glaspartikel, ganz besonders bevorzugt Glaskugeln auf. Vorzugsweise weisen erfindungsgemäße Formkörper

weniger als 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,001 bis 2 Massen-% und ganz besonders bevorzugt von 0,05 bis 1 Massen-% solcher Hilfsstoffe bezogen auf die Summe der vorhandenen Komponenten auf. Ebenso bevorzugt weisen erfindungsgemäße Formkörper weniger als 75 Massen-%, bevorzugt von 0,001 bis 70 Massen-%, besonders bevorzugt von 5 0,05 bis 50 Massen-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 25 Massen-% solcher Füllstoffe bezogen auf die Summe der vorhandenen Komponenten auf.

Die folgenden Beispiele sollen die erfindungsgemäße pulverförmige Komposition sowie deren Verwendung beschreiben, ohne die Erfindung auf die Beispiele einzuschränken.

10

Die in den nachfolgenden Beispielen durchgeführte Bestimmung der BET-Oberfläche erfolgte nach DIN 66 131. Die Schüttdichte wurde mit einer Apparatur gemäß DIN 53 466 ermittelt. Die Messwerte der Laserbeugung wurden an einem Malvern Mastersizer S, Ver. 2.18 erhalten.

15

Beispiel 1: Vergleichsbeispiel (nicht erfindungsgemäß):

40 kg unregelmäßiges, durch hydrolytische Polymerisation hergestelltes PA 12 hergestellt in Anlehnung an DE 35 10 691, Beispiel 1 mit einer relativen Lösungsviskosität η_{rel} von 1.61 (in angesäuertem m-Kresol) und einem Endgruppengehalt von 72 mmol/kg COOH bzw. 20 68 mmol/kg NH₂ werden mit 0,3 kg IRGANOX[®] 1098 in 350 l Ethanol, vergällt mit 2-Butanon und 1 % Wassergehalt, innerhalb von 5 Stunden in einem 0,8 m³-Rührkessel (D = 90 cm, h = 170 cm) auf 145 °C gebracht und unter Rühren (Blattrührer, d = 42 cm, Drehzahl = 91 Upm) 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird die Manteltemperatur auf 120 °C reduziert und mit einer Kühlrate von 45 K/h bei der derselben Rührerdrehzahl die 25 Innentemperatur auf 120 °C gebracht. Von jetzt an wird bei gleicher Kühlrate die Manteltemperatur 2 K – 3 K unter der Innentemperatur gehalten. Die Innentemperatur wird mit gleicher Kühlrate auf 117 °C gebracht und dann 60 Minuten konstant gehalten. Danach wird mit einer Kühlrate von 40 K/h die Innentemperatur auf 111 °C gebracht. Bei dieser Temperatur setzt die Fällung ein, erkennbar an der Wärmeentwicklung. Nach 25 Minuten fällt 30 die Innentemperatur ab, was das Ende der Fällung anzeigt. Nach Abkühlen der Suspension auf 75 °C wird die Suspension in einen Schaufeltrockner überführt. Das Ethanol wird daraus bei

laufendem Rührwerk bei 70 °C/400 mbar abdestilliert, und der Rückstand anschließend bei 20 mbar/ 85 °C 3 Stunden nachgetrocknet.

BET: 6,9 m²/g

Schüttdichte: 429 g/l

5 Laserbeugung: d(10 %): 42 µm, d(50 %): 69 µm, d(90 %): 91 µm

Beispiel 2: Einarbeitung von Budit 3076 DCD durch Compoundierung und anschließende Vermahlung

10 40 kg geregeltes, durch hydrolytische Polymerisation hergestelltes PA 12, Typ Vestamid L1600 der Degussa AG, werden mit 0,3 kg IRGANOX ® 245 und 12 kg (30 Teile) Flammenschutzmittel (Budit 3076 DCD, Budenheim Iberica) bei 220 °C in einer Zweiwellen-Compoundiermaschine (Berstorf ZE25) extrudiert und als Strang granuliert. Das Granulat wird anschließend bei tiefen Temperaturen (-40 °C) in einer Prallmühle auf eine Korngrößenverteilung zwischen 0 und 120 µm vermahlen. Anschließend wurden 40 g Aerosil
15 200 (0,1 Teile) bei Raumtemperatur und 500 U/min 3 Minuten untergemischt.

Beispiel 3: Einarbeitung von Budit 3076 DCD-2000 im Dry Blend

20 Zu 1900 g (65 Teile) Polyamid 12-Pulver, hergestellt gemäß DE 29 06 647, Beispiel 1 mit einem mittleren Korndurchmesser d₅₀ von 56 µm (Laserbeugung) und einer Schüttdichte gemäß DIN 53 466 von 459 g/l wird 1023 g (35 Teile) Budit 3076 DCD-2000 im Dry-Blend-Verfahren unter Benutzung eines Henschelmischers FML10/KM23 bei 700 U/min bei 50 °C in 3 Minuten gemischt. Anschließend wurden 1,5 g Aerosil R 812 (0,05 Teile) bei Raumtemperatur und 500 U/min in 3 Minuten untergemischt.

25 Unter den selben Bedingungen wurden weitere Pulver hergestellt, die 10, 20, 25, 30 und 35 Teile des Flammenschutzmittels Budit 3076 DCD-2000 aufweisen.

Beispiel 4: Einarbeitung von Budit 3076 DCD und Metallseife im Dry Blend

30 Zu 1900 g (70 Teile) Polyamid 12-Pulver, hergestellt gemäß DE 29 06 647, Beispiel 1 mit einem mittleren Korndurchmesser d₅₀ von 56 µm (Laserbeugung) und einer Schüttdichte gemäß DIN 53 466 von 459 g/l wird 814 g (30 Teile) Budit 3076 DCD im Dry-Blend-

Verfahren unter Benutzung eines Henschelmischers FML10/KM23 bei 700 U/min bei 50 °C in 3 Minuten gemischt. Anschließend wurden 54 g (2 Teile) Licomont NaV und 2 g Aerosil 200 (0,1 Teile) bei Raumtemperatur und 500 U/min in 3 Minuten untergemischt.

5 Beispiel 5: Einarbeitung von Exolit AP 422 im Dry Blend

Zu 1900 g (80 Teile) Polyamid 12-Pulver, hergestellt gemäß DE 29 06 647, Beispiel 1 mit einem mittleren Korndurchmesser d_{50} von 56 μm (Laserbeugung) und einer Schüttdichte gemäß DIN 53 466 von 459 g/l wird 475 g (20 Teile) Exolit AP 422 im Dry-Blend-Verfahren unter Benutzung eines Henschelmischers FML10/KM23 bei 700 U/min bei 50 °C in 3 Minuten gemischt. Anschließend wurden 2,4 g Aerosil 200 (0,1 Teile) bei Raumtemperatur und 500 U/min in 3 Minuten untergemischt.

Unter den selben Bedingungen wurden weitere Pulver hergestellt, die 10, 25, 30 und 35 Teile des Flammenschutzmittels Exolit AP 422 aufweisen.

Weiterverarbeitung und Test

Die Pulver aus den Beispielen 1 bis 4 wurden auf einer Laser-Sinter-Maschine zu Stäben für den Brandschutztest gemäß UL94V sowie zu Mehrzweckstäben nach ISO 3167 verbaut. An letzteren Bauteilen wurden mechanische Werte mittels Zugversuch nach EN ISO 527 ermittelt (Tabelle 1). Die UL-Stäbe wurden für den vertikalen Brenntest nach UL94V (Underwriters Laboratories Inc.) verwendet. Die Stäbe haben die Sollabmessungen 3,2*10*80 mm. Die Herstellung erfolgte jeweils auf einer Laser-Sinter-Maschine EOSINT P360 der Firma EOS GmbH.

Tabelle 1: Testergebnisse der Proben gemäß der Beispiele 1 bis 3

Beispiele	Probestab- dicke [mm]	E-Modul N/mm ²	UL Gesamt- brennzeit [s]	UL Einstufung
Formkörper aus Material aus Beispiel 1	3,9	1688	> 167	k.E.
Formkörper aus Material aus Beispiel 2	3,6	1890	19	VO
Formkörper aus Material aus Beispiel 4 30 % Budit 3076 DCD-2000	3,6	1860	11	VO
Formkörper aus Material aus Beispiel 3 30 % Budit 3076 DCD-2000	3,6	1885	10	VO
Formkörper aus Material aus Beispiel	3,6	2031	9	VO

Beispiele	Probestab- dicke [mm]	E-Modul N/mm ²	UL Gesamt- brennzeit [s]	UL Einstufung
3 35 % Budit 3078 DCD-2000				
Formkörper aus Material aus Beispiel 5 30 % Exolit AP 422	3,7	2313	10	V0
Formkörper aus Material aus Beispiel 5 20 % Exolit AP 422	3,7	2207	10	V0

(k.E.: Eine Einstufung in eine der Stufen V0 bis V2 war nicht möglich. Die Stäbe sind dicker als die Sollstärke, was zum einen auf die z-Kompensation (der Laserstrahl erreicht mehr als eine Schichtdicke, da er ja auch die Schichtgrenze noch erreichen muss, was bei der ersten Schicht aber etwas zuviel ist) und zum anderen auf die leicht intumeszierenden
5 (aufschäumenden) Wirkung einiger Flammenschutzmittel zurückzuführen ist.)

Es ist deutlich zu erkennen, dass durch die Zugabe von auf Ammoniumpolyphosphat basierendem Flammenschutzmittel zum Polymerpulver Formkörper hergestellt werden können, die eine deutlich bessere Einstufung nach UL aufweisen. Durch die Zugabe des Flammenschutz-
10 mittels wird außerdem eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls und der Zugfestigkeit erzielt, wobei allerdings gleichzeitig die Reißdehnung verringert wird.

Patentansprüche:

1. Pulverförmige Zusammensetzung zur Verarbeitung in einem Verfahren zum schichtweisen Aufbau von dreidimensionalen Gegenständen, bei dem selektiv Teile des Pulvers miteinander verbunden werden,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Pulver zumindest ein Polymer und zumindest ein Ammoniumpolyphosphat aufweisendes Flammenschutzmittel und eine maximale Partikelgröße von $\leq 150 \mu\text{m}$ aufweist.
2. Pulver nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polymere durch Vermahlen, Fällen, und/oder anionische Polymerisation oder einer Kombination daraus oder durch anschließende Fraktionierung hergestellt wurde.
3. Pulver nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polymer ein Homo- oder Copolymer ausgewählt aus Polyester, Polyvinylchlorid, Polyacetal, Polypropylen, Polyethylen, Polystyrol, Polycarbonat, Poly-(N-methylmethacrylimide) (PMMI), Polymethylmethacrylat (PMMA), Ionomer, Polyamid, Copolyester, Copolyamide, Terpolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS) oder Gemische davon ist.
4. Pulver nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Pulver ein Polyamid 612, Polyamid 11 oder Polyamid 12 oder Copolyamide basierend auf den vorgenannten Polyamiden aufweist.
5. Pulver nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polymere eine Schmelztemperatur von 50 bis 350 °C aufweist.

6. **Pulver nach Anspruch 5,**
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polymere eine Schmelztemperatur von 70 bis 200 °C aufweist.
- 5 7. **Pulver nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6,**
dadurch gekennzeichnet,
dass das Pulver eine mittlere Partikelgröße von 20 bis 100 µm aufweist.
- 10 8. **Pulver nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7,**
dadurch gekennzeichnet,
dass es zusätzlich zumindest einen Hilfsstoff und/oder zumindest einen Füllstoff und/oder
zumindest ein Pigment aufweist.
- 15 9. **Pulver nach Anspruch 8,**
dadurch gekennzeichnet,
dass es als Hilfsstoff Rieselhilfsmittel aufweist.
- 20 10. **Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 9,**
dadurch gekennzeichnet,
dass das Ammoniumpolyphosphat von 10 bis 35 Massen-% Phosphor aufweist.
- 25 11. **Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 10,**
dadurch gekennzeichnet,
dass die Flammenschutzkomponente neben dem Ammoniumpolyphosphat Synergisten
aufweist.
- 30 12. **Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 11,**
dadurch gekennzeichnet,
dass das Pulver die Flammenschutzkomponente pulverförmig mit einer mittleren
Partikelgröße von 1 bis 50 µm aufweist.

13. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Flammenschutzkomponente pulverförmig und ge-coated vorliegt.
- 5 14. Sinterpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Pulver bezogen auf die Summe der im Pulver vorhandenen Polyamide von 0,01
bis 30 Gew.-% Metallseife aufweist.
- 10 15. Sinterpulver nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Pulver bezogen auf die Summe der im Pulver vorhandenen Polyamide von 0,5 bis
15 Gew.-% Metallseife aufweist.
- 15 16. Sinterpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Pulver eine Mischung von feinteiligen Metallseifenpartikeln und
Polyamidpartikeln aufweist.
- 20 17. Sinterpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Pulver in Polyamidpartikeln eingearbeitete Metallseifen aufweist.
- 25 18. Sinterpulver nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Metallseifen Alkali- oder Erdalkalisalze der zugrunde liegenden Alkanmono-
carbonsäuren oder Dimersäuren sind.
- 30 19. Sinterpulver nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Metallseifen Natrium- oder Calciumsalze der zugrunde liegenden Alkanmono-

carbonsäuren oder Dimersäuren sind.

20. Verfahren zur Herstellung von Pulver gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 19,
dadurch gekennzeichnet,

5 dass zumindest ein Polymer mit einem Ammoniumpolyphosphat aufweisenden
Flammschutzmittel vermischt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 14,

dadurch gekennzeichnet,

10 dass durch Umfällung oder Vermahlung erhaltenes Polymerpulver im Dry Blend mit dem
Ammoniumpolyphosphat aufweisenden Flammschutzmittel vermischt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 14,

dadurch gekennzeichnet,

15 dass das Ammoniumpolyphosphat aufweisende Flammschutzmittel in eine Schmelze von
Polymer eincompoundiert wird und das erhaltene Gemisch durch Vermahlung zu Pulver
verarbeitet wird.

23. Verwendung von Pulvern gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung
20 von Formkörpern durch ein schichtweise arbeitendes, selektiv das Pulver verbindendes
Verfahren.

24. Verwendung nach Anspruch 17,

dadurch gekennzeichnet,

25 dass die Herstellung von Formkörpern durch selektives Lasersintern, selektives Inhibieren
des Verbindens von Pulvern, 3D-Drucken oder ein Mikrowellenverfahren erfolgt.

25. Formkörper, hergestellt durch ein Verfahren zum schichtweisen Aufbau von
dreidimensionalen Gegenständen, bei dem selektiv Teile eines Pulvers miteinander
30 verbunden werden,

dadurch gekennzeichnet,

dass er zumindest ein Ammoniumpolyphosphat aufweisendes Flammschutzmittel und zumindest ein Polymer aufweist.

26. Formkörper nach Anspruch 19,

- 5 dadurch gekennzeichnet,
dass er ein Polyamid aufweist, welches pro Carbonamid-Gruppe zumindest 8 Kohlenstoffatome aufweist.

27. Formkörper nach Anspruch 19 oder 20,

- 10 dadurch gekennzeichnet,
dass er Polyamid 612, Polyamid 11 und/oder Polyamid 12 oder Copolyamide, basierend auf diesen Polyamiden aufweist.

28. Formkörper nach einem der Ansprüche 19 bis 21,

- 15 dadurch gekennzeichnet,
dass er bezogen auf die Summe der vorhandenen Komponenten von 5 bis 50 Massen-% Ammoniumpolyphosphat aufweisendes Flammschutzmittel aufweist.

29. Formkörper nach Anspruch 22,

- 20 dadurch gekennzeichnet,
dass er bezogen auf die Summe der vorhandenen Polymere von 30 bis 35 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat aufweisendes Flammschutzmittel aufweist.

30. Formkörper nach zumindest einem der Ansprüche 19 bis 23,

- 25 dadurch gekennzeichnet,
dass er Füllstoffe und/oder Pigmente aufweist.

31. Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

- 30 dadurch gekennzeichnet,
dass er bezogen auf die Summe der im Pulver vorhandenen Polyamide von 0,01 bis 30 Gew.-% Metallseife aufweist.

32. Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass er bezogen auf die Summe der im Pulver vorhandenen Polyamide von 0,5 bis 15 Gew.-% Metallseife aufweist.

5

33. Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass eine Mischung von feinteiligen Metallseifenpartikeln und Polyamidpartikeln aufweist.

10

34. Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Pulver in Polyamidpartikeln eingearbeitete Metallseifen aufweist.

- 15 35. Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Metallseifen Alkali- oder Erdalkalisalze der zugrunde liegenden Alkanmonocarbonsäuren oder Dimersäuren sind.

- 20 36. Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Metallseifen Natrium- oder Calciumsalze der zugrunde liegenden Alkanmonocarbonsäuren oder Dimersäuren sind.

Zusammenfassung:

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Pulver, welches zusätzlich zu einem Polymer ein Flammenschutzmittel basierend auf Ammoniumpolyphosphat, aufweist, die Verwendung dieses Pulvers zur schichtweisen Herstellung von Formkörpern sowie Formkörper, hergestellt aus diesem Pulver. Die mit dem erfindungsgemäßen Pulver gebauten Formkörper zeigen gegenüber herkömmlichen Produkten bezüglich ihrer Entflammbarkeit deutliche Vorteile, was beispielsweise den Einsatz in Flugzeugen erlaubt.

19 Zudem weisen Formkörper, hergestellt aus erfindungsgemäßigem Pulver, auch verbesserte mechanische Eigenschaften gegenüber Formkörpern auf Basis von herkömmlichen Pulvern auf, insbesondere beim Elastizitätsmodul und bei der Zugfestigkeit. Zudem weisen solche Formkörper auch eine den Spritzgussformkörpern nahekommende Dichte auf.